

PRODUCTION OF NATURAL HYDROXYAPATITE BY FLUIDIZED BED BAKING METHOD

Publication number: JP7277712
Publication date: 1995-10-24
Inventor: MITSUI SHIGEO; NISHIKAGE KENJI; WATANABE TAKAYUKI; KUDO MASASHI
Applicant: HOKKAIDO SOGO GIJUTSU KENKYUSH
Classification:
- **international:** C01B25/32; C01B25/00; (IPC1-7): C01B25/32
- **european:**
Application number: JP19920361808 19921218
Priority number(s): JP19920361808 19921218

Report a data error here

Abstract of JP7277712

PURPOSE:To continuously produce natural hydroxyapatite having a uniform grain diameter or crystallinity by baking a livestock bone treated in an autoclave in a fluidized bed baking furnace capable of controlling the raw material and air feed rates at a specific temperature. **CONSTITUTION:**The method for producing natural hydroxyapatite is to use a livestock bone, produced in a processing and treating step for an animal product and treated in an autoclave as a raw material and spontaneously burn the raw material in a fluidized bed baking furnace capable of controlling the feed rate of the raw material and feed rate of air for combustion and fluidization at a constant temperature of 600-900 deg.C. Since the resultant powdery hydroxyapatite contains trace amounts of various elements derived from the nature, the hydroxyapatite obtained from the first recovery port can be used as a mineral supplying agent, a drug delivery system carrier or a bioceramic raw material having high biocompatibility and the hydroxyapatite obtained from the second recovery port can be used as an adsorbent for organic substances or a removing material for toxic ions due to its extremely large surface area.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-277712

(43)公開日 平成7年(1995)10月24日

(51)Int.Cl.⁶

C 0 1 B 25/32

識別記号

庁内整理番号

V

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数3 書面 (全 4 頁)

(21)出願番号 特願平4-361808

(22)出願日 平成4年(1992)12月18日

(71)出願人 593010408

株式会社北海道総合技術研究所

北海道札幌市中央区北4条西6丁目1番地

毎日札幌会館内

(72)発明者 三井 茂夫

北海道江別市上江別西町10番地18号

(72)発明者 西陰 研治

北海道札幌市豊平区平岸4条7丁目11番4号

(72)発明者 渡辺 隆之

北海道札幌市北あいの里1条6丁目3番地1の804

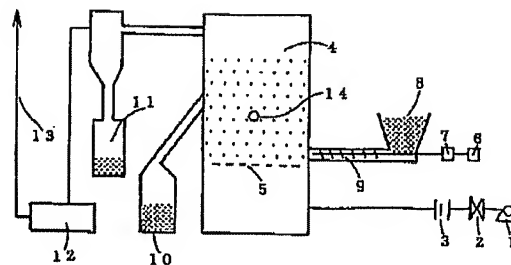
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 流動焼成法による天然ヒドロキシアパタイトの製造方法

(57)【要約】

【目的】 畜産物の加工処理過程で産出される家畜骨をオートクレープ処理した原料を、流動焼成炉にて600℃～900℃内の一定温度で自然燃焼させ、粒子径や結晶性が均一な天然ヒドロキシアパタイトを提供、かつ、異なった位置の回収口から、異なった性質の天然ヒドロキシアパタイトを悪臭等を発生することなく分別生産する。

【構成】 流動化用空気調整用バルブ2と原料供給用減速機7の制御により、流動層内4の温度を一定に保ち、第一回収口10と第二回収口11に異なった性質の天然ヒドロキシアパタイトが回収される。また、焼成の際に発生した排ガスは、排ガス焼成炉12にて燃焼させ悪臭等の発生を防ぐ。



天然ヒドロキシアパタイト製造用流動焼成装置概略図

【特許請求の範囲】

【請求項 1】畜産物の加工処理過程で産出される家畜骨をオートクレーブ処理したものを原料とし、この原料の供給量と燃焼用かつ流動化用空気供給量の制御が可能な流動焼成炉にて、600℃～900℃内の一定温度で自然燃焼することにより、粒子径や結晶性が均一な天然ヒドロキシアパタイトを連続的に生産することを特徴とする製造方法。

【請求項 2】請求項 1 の流動焼成炉に 2 箇所以上の製品回収口を設け、各々の回収口から、異なった粒子径および結晶性の天然ヒドロキシアパタイトを同時に、連続的に生産することを特徴とする製造方法。

【請求項 3】請求項 1 の天然ヒドロキシアパタイトの製造方法で、発生した燃焼排ガスをバーナーで再燃焼させ悪臭発生を防ぐ製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、生体親和性の高いバイオセラミックス原料やミネラル補給剤、ドラッグデリバリーシステム担体として、また、重金属や環境汚染物質に対する吸着剤として利用される家畜骨由来の天然ヒドロキシアパタイトの製造方法に関するものである。

【0002】

【従来技術】ヒドロキシアパタイトは、理想的には $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ の化学量論組成と結晶化学的には空間群 $6_3/m$ の結晶構造を有しており、骨や歯を構成する無機質であることから、生体親和性を有するため、人工骨、人工歯根等の材料および蛋白質等の吸着剤として利用されている。また、天然物からなるヒドロキシアパタイトは、カルシウム補給剤としての利用も多い。これらのヒドロキシアパタイトは、化学的合成法として、リン酸あるいは、リン酸塩とカルシウム塩等を原料として高温焼成する乾式法、可溶性塩を用いた沈殿反応による湿式法およびオートクレーブ内で処理する水熱法等がある。湿式合成法では、家畜骨灰または焼成骨粉等の天然原料を無機酸で可溶化後、溶液を濾過し、不物を除去した液に、水酸化ナトリウム等のアルカリ試薬を加えることで数種類のリン酸カルシウムを再合成する方法も報告されている。（公開特許公報平 2-188415）また、家畜骨や魚骨を利用した天然ヒドロキシアパタイトの製造方法は、これらの骨からミネラル以外の蛋白質や脂質等の有機成分を除去するため、重油等を燃料とした焼成炉内で高温焼成する方法や、プロテアーゼやリパーゼ等の酵素やヒドラジンといった薬品で前処理を行い、得られた骨粉体や骨スラリーを、約 800℃～1250℃で焼成を行った結晶性天然ヒドロキシアパタイトを製造する方法（公開特許公報平 2-97409）等がある。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】湿式合成法によるヒド

ロキシアパタイト製造法では、熟成時間が長く、pH調整の際のわずかなズレで生成物に変化しやすい等、製造工程が複雑である。さらに、原料として化学薬品を用いず、家畜骨を焼成することで得た、骨灰や焼成骨を塩酸等の無機酸で溶かしたものを使用する場合は、後処理として廃液処理に対する設備投資等によるコスト上昇や、作業上の安全性に問題がある。また、魚骨より酵素を用いて有機物除去を行う場合は、酵素の価格が高価である点、さらに、酵素反応は pH や反応温度等の複雑な条件制御が必要となる。ここで酵素の代わりにヒドラジンをを用いた場合は、コスト低減を計ることが可能であるが、ヒドラジンは空気中でアンモニア様の臭気煙を発生し、目・鼻・咽等へ刺激を与え、皮膚炎等を起こす要因ともなるため安全性に問題がある。また、何れの場合においても、結晶化させるためには、得られた粉末を 800℃以上で焼成する必要がある、さらに高コストとなり、焼成ガスによる悪臭が発生する。以上に示したこれらの技術的課題の他にヒドロキシアパタイトの持つ吸着性、生体親和性および吸収性という様々な性質は、焼成温度の相違による結晶性、粒度および化学組成等に影響され、また合成法にて得られた粉体は食品添加物として 1%以上使用できない点より、品質の安定した多用な天然ヒドロキシアパタイトを多量に製造する技術開発が必要とされている。

【0004】

【解決するための手段】本発明は、上記目的を解決するために、畜産物の加工処理過程で産出される家畜骨をオートクレーブ処理し、発熱量を 1000～2500 kcal/Kg 内で均一にした粒子径 2mm 以下のものを原料とする。この原料は、図 1 の天然ヒドロキシアパタイト製造用流動焼成装置概略図のホッパー 8 に投入後、スクリュフィーダ 9 を通り流動層内に供給される。また、流動化用空気は流動化用空気プロア 1 から分散板 5 を通り流動層内 4 に供給される。流動層内の焼成温度は、原料供給減速機 7 と流動化用空気調整バルブ 2 の制御により一定に保たれ、第一回収口 10 と第二回収口 11（第一回収口より得られるのは、焼成滞留時間の長い、粒子径 1～2mm 程度の結晶性ヒドロキシアパタイト、第二回収口より得られるのは、焼成滞留時間の短い、粒子径 3μm 程度の微結晶ヒドロキシアパタイトである）にて異なった粒子径および品質のヒドロキシアパタイトを同時に分別生産を行う。この際に発生した燃焼ガスは、連続的に種火を発生させる灯油バーナを備えた排ガス焼成炉 12 にて連続燃焼を行い、悪臭等の発生防止を計っている。尚、図 1 に示した符号 3 は流量計、符号 6 は原料供給用モータ、符号 13 は煙突、符号 14 は熱伝対である。得られたヒドロキシアパタイトは、無機酸で洗浄後、粉碎機により粉体化し、バックした製造方法を提供する。

【0005】

【作用】このようにして得られた粉体状ヒドロキシアパタイトは、粉体の焼成温度が均一なため、結晶性の揃ったものであり連続的に多量に生産することが可能である。さらに、天然由来の各種元素が微量に含まれている。よって、第一回収口より得られたヒドロキシアパタイトは、ミネラル補給剤、ドラッグデリバリーシステム担体、生体親和性の高いバイオセラミックス原料として、第二回収口より得られたヒドロキシアパタイトは、表面積が非常に大きいため、有機物の吸着や、有害物イオンの除去材料としての使用が可能になるという作用が 10 もたらされる。

【0006】

【実施例1】牛肉解体直後に冷凍保存された牛大腿骨を5kg/cm²で3時間オートクレイブ処理後、シャワー洗浄を行い、コラーゲン成分の抽出除去を行った。さらに120℃で乾燥後、2mm以下に粉碎して牛蒸成骨粉原料を得た。尚、この原料の総発熱量約1200Kcal/Kgであった。この原料20kgを流動焼成炉内に投入し、流量調整バルブにより空塔速度2cm/secでエアーを流し込み原料を流動化させ、ガスバーナー*20

流動焼成法による天然ヒドロキシアパタイトの粉体の成分分析値

分析項目	%	分析項目	ppm
CaO	54.67	SrO	288
P ₂ O ₅	41.87	K ₂ O	223
MgO	0.94	BaO	181
Na ₂ O	0.95	Fe ₂ O ₃	27
SiO ₂	0.03	Al ₂ O ₃	6
		Cd	検出されず
		Pb	検出されず
		As	検出されず

【0008】

【発明の効果】以上の説明によって理解されるように、本発明にかかる天然ヒドロキシアパタイトの製造方法によれば畜産物の加工処理過程で産出される蒸成骨粉を原料とし、流動焼成炉にて原料と空気の送り込み量のみで 40 焼成温度を一定に保ち、異なる2箇所の回収口にて異なった粒子径および品質のヒドロキシアパタイトを悪臭等が発生することなく安価に多量に分別生産を行うことが可能であり、かつ、製造コストダウンにも寄与できることを特徴とし、以下に示す作用効果もたらされる。即ち、得られた粉体状態であるヒドロキシアパタイトは、600℃～900℃短時間で焼成しているにもかかわらず、生成物が同一の結晶性を有している。さらに、天然由来の各種元素が含まれているため、ミネラル補給剤、

*にて原料に着火した。着火後、ガスバーナーを取り外し、空塔速を10cm/secに上げ牛蒸成骨粉500kgを2kg/minの速度で送り込み焼成を行った。この際の焼成温度は、720℃であり、温度変動範囲は±5℃であった。また、第一回収口と第二回収口にて得られたアパタイト量比は約3:1であり、第一回収口からは平均粒子径1mm程度の結晶性アパタイトが、第二回収口からは平均粒子径3μ程度の微結晶アパタイトが得られ、性質の異なるヒドロキシアパタイトを同時に分別生産することが可能であった。そのX線回折パターンを図2（第一回収口にて得られた粉末）、図3（第二回収口にて得られた粉末）に示す。表1は、得られたアパタイトの成分分析を行った結果である。有害金属は検出されず、人骨組成に近いヒドロキシアパタイトであることが示唆された。さらに、焼成の際に発生した排ガスを排ガス焼成炉にて燃焼することにより、悪臭の発生を防止することが可能であった。

【0007】

【表1】

ドラッグデリバリーシステム担体、生体親和性の高いバイオセラミックス原料や有機物の吸着、有害物イオンの除去材料として広範囲に利用することができる。尚、この発明は、この発明の精神を逸脱しない限り種々の改変を為すことができ、この発明が該改変せられたものにおよぶことは当然である。

【0009】

【図面の簡単な説明】

【図1】天然ヒドロキシアパタイト製造用流動焼成装置概略図である。

【図2】720℃で流動焼成した場合の第一回収口より得られたヒドロキシアパタイト粉末のX線回折パターン図である。

【図3】720℃で流動焼成した場合の第二回収口より

5

6

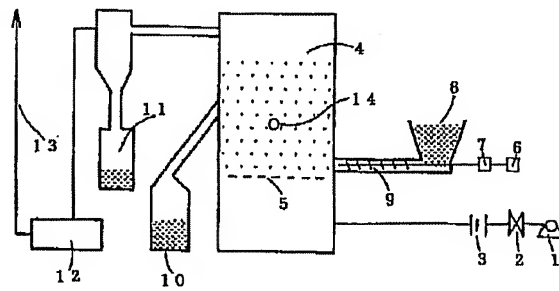
得られたヒドロキシアパタイト粉末のX線回折パターン図である。

【符号の説明】

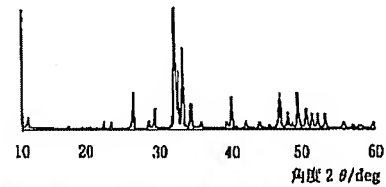
- 1 流動化用空気プロア
- 2 流動化用空気調整用バルブ
- 3 流量計
- 4 流動層本体
- 5 分散板
- 6 原料供給用モータ

- 7 原料供給用減速機
- 8 原料用ホッパー
- 9 スクリューフィーダ
- 10 第一回収口
- 11 第二回収口
- 12 排ガス燃焼炉
- 13 煙突
- 14 熱電対

【図1】



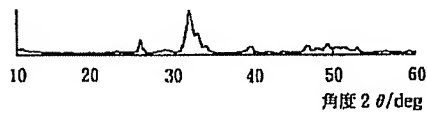
【図2】



第一回収口より得られた粉末のX線回折パターン
条件：720℃流動焼成

天然ヒドロキシアパタイト製造用流動焼成装置概略図

【図3】



第二回収口より得られた粉末のX線回折パターン
条件：720℃流動焼成

フロントページの続き

(72)発明者 工藤 昌史
北海道札幌市西区西野8条3丁目7番地8
号